(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年7 月5 日 (05.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/48100 A1

(51) 国際特許分類7: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/09354

(22) 国際出願日:

2000年12月27日(27.12.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願平11/370604

1999年12月27日(27.12.1999) JP 2000年4月18日(18.04.2000) JP

特願2000/116793 特願2000/267197

2000年9月4日(04.09.2000) ア

(71) 出願人 *(*米国を除く全ての指定国について*)*: セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)

[JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐野 強 (SANO, Tsuyoshi) [JP/JP]. 片岡修一 (KATAOKA, Shuichi) [JP/JP]. 村山浩一 (MURAYAMA, Koichi) [JP/JP]. 竹本清彦 (TAKEMOTO, Kiyohiko) [JP/JP]. 窪田和英 (KUBOTA, Kazuhide) [JP/JP]. 石本文治 (ISHIMOTO, Bunji) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 稲葉良幸、外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒 105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 37森ビル 803号室 TMI総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.

/続葉有/

(54) Title: INK SET, METHOD OF RECORDING WITH THE SAME, AND PRINT

(54) 発明の名称: インクセット、これを用いた記録方法、及び記録物

(57) Abstract: An ink set which is satisfactory in ink infiltration and fixability and with which high-quality images having a smooth surface can be obtained; or an ink set with which characters and/or images with excellent light resistance can be obtained. The ink set comprises a dark ink composition and a light ink composition which have the same color but differ in concentration, and is characterized in that the dark ink composition and the light ink composition each comprises a pigment as a colorant and a resin as a dispersant, and that the ratio of the proportion of the resin in the dark ink composition, B_1 , to the proportion of the pigment therein, P_1 , (B_1/P_1) is lower than the ratio of the proportion of the resin in the light ink composition, B_2 , to the proportion of the pigment therein, P_3 , (B_2/P_2) and B_1 is not equal to B_2 .

(57) 要約:

インクの浸透性及び定着性が良好で、ザラツキのない高品質な画像を得ることのできるインクセット、若しくは耐光性に優れた文字及び/又は画像を得ることのできるインクセットを提供する。本発明のインクセットは、相互に同一色であるが色の濃度の異なる濃インク組成物及び淡インク組成物を含有し、前記濃インク組成物及び前記淡インク組成物が何れも、着色剤としての顔料及び分散剤としての樹脂を少なくとも含み、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と顔料の重量割合 B_2 と顔料の重量割合 B_2 との比(B_1/P_1)が、前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 と顔料の重量割合 B_2 との比(B_2/P_2)よりも低く、かつ、 B_1 と B_2 とは異なることを特徴とする。

NO 01/48100 A1

(84) 指定国 *(*広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類: — 国際調査報告書

明細書

インクセット、これを用いた記録方法、及び記録物

5 技術分野

本発明は、インクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法 並びに記録物に関し、詳しくは、インクの浸透性及び定着性が良好で、 ザラツキのない高品質な画像を得ることのできるインクセット、若し くは耐光性に優れた文字及び/又は画像を得ることのできるインクセットに関する。また、当該インクセットを用いたインクジェット記録 方法並びに記録物に関する。

なお、本発明のインクセットは特にインクジェットによる記録に適 用可能であるが、それのみに限定されない。

15 背景技術

10

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。

20 このようなインクジェット記録方法により、複数のカラーインク組成物を用いてカラー画像を形成することが行われている。カラー画像の形成は、イエロー(Y)インク組成物、マゼンタ(M)インク組成物、及びシアン(C)インク組成物の三色のインクを備えたインクセットや、これにブラック(K)インク組成物を加えた四色のインクを備えたインクセットによって行われている。

この四色のインクを備えたインクセットを用いて記録された銀塩写 真調の画像は、インクドットが目立ち易いハイライト部を多く有して おり、高画質のカラー画像の出力が出来ないため、この問題を解決す べく、近年、相互に同一色でありながら色の濃度の異なる濃淡インク を複数備えたインクセットが開発されている。これは、例えば、濃インク組成物としてK、C、M、Yの四色のインクを備え、淡インクとしてライトブラック(Lk)、ライトシアン(Lc)、ライトマゼンタ(Lm)、ライトイエロー(Ly)の四色のインクを備えている。この濃淡インクを複数備えたインクセットは、記録媒体の単位面積当たりに着弾する着色剤の量(dutyの高低)を変化させて彩色するものである。このようなインクセットを用いて記録すると、インクドットによる粒状感が低減し、銀塩写真に匹敵する高画質のカラー画像の出力が可能となる。

10 しかし、このような濃淡インクを備えたインクセットは、dutyの高低を変化させた場合に、記録媒体の表面へのインクの浸透性が変化するために、記録媒体の表面にインクが盛り上がって散乱、乾燥した状態である「ザラツキ」が生じ易いという問題があった。

また、顔料インクのうち、カラー (C、M、Y、Lc及びLm) 顔 料インク、特にLc色及びLm色の顔料インクは、濃色のインクに比して、十分な耐光性を有しておらず、前記印刷物に形成された文字及び/又は画像のうち、該Lc色及び/又は該Lm色のインクによる記録部分が経時的に変退色し、画像印刷物においては銀塩写真と比べ美観を損ねるという問題があった。

20 従って、本発明の目的は、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラツキが生じない高品質な画像を得ることのできるインクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法及 び記録物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、記録媒体、特に専用紙に対して、Lc 25 色及び/又はLm色の水系顔料インクを用いて形成された文字及び/ 又は画像の耐光性に優れた印刷物を提供し得るインクジェット記録用 インクセットを提供することにある。

発明の開示

10

15

20

25

第一に、本発明者らは、鋭意検討した結果、濃淡インク組成物を含有するインクセットであって、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と顔料の重量割合 P_1 との比 (B_1/P_1)が、前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 と顔料の重量割合 P_2 との比 (B_2/P_2)よりも低く、かつ、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 とは異なる構成とすることにより、高画質な画像が得られることを知見した。

本発明は、前記知見に基づきなされたもので、相互に同一色であるが色の濃度の異なる濃インク組成物及び淡インク組成物を含有するインクセットであって、前記濃インク組成物及び前記淡インク組成物が何れも、着色剤としての顔料及び分散剤としての樹脂を少なくとも含み、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と顔料の重量割合 B_2 との比 (B_1/P_1) が、前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 と顔料の重量割合 B_2 との比 (B_2/P_2) よりも低く、かつ、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 とは異なることを特徴とするインクセットを提供するものである。

濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 との関係は $B_1 > B_2$ であってもよい。濃インク組成物中の顔料の重量割合 P_1 は、淡インク組成物中の顔料の重量割合 P_2 よりも大きい。したがって、この場合、濃インク組成物中の顔料および樹脂の重量割合 $(P_1 + B_1)$ が、淡インク組成物中の顔料および樹脂の重量割合 $(P_2 + B_2)$ より大きいため、淡インク組成物側に所望の添加剤をより多く添加することができる利点がある。すなわち、 (B_1/P_1) $< (B_2/P_2)$ かつ $B_1 > B_2$ とすることにより、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに淡インク組成物側に所望の添加剤をより多く添加することができる。

濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 との関係は B_1 < B_2 であってもよい。この場合、淡イ

20

25

ンク組成物の耐候性を濃インク組成物と同等に改善できる利点がある。 すなわち、 (B_1/P_1) < (B_2/P_2) かつ B_1 < B_2 とすることにより、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに淡インク組成物および濃インク組成物の耐候性を同等にすることができる。

なお、本発明においては、濃淡各インク組成物のそれぞれの容積が 同一であるか否かにかかわらず、顔料および樹脂の重量割合の関係が 所定の関係にあればインクセットのインク浸透性および定着性が改善 される。

10 第二に、本発明者らは、鋭意検討した結果、濃淡インク組成物を含有するインクセットであって、前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と顔料の重量割合 P_1 との比(E_1/P_1)が、前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 と顔料の重量割合 P_2 との比(E_2/P_2)よりも低く、かつ、前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 とは異なる構成とすることにより高画質な画像が得られることを知見した。

本発明は、前記知見に基づきなされたもので、相互に同一色であるが色の濃度の異なる濃インク組成物及び淡インク組成物を含有するインクセットであって、前記濃インク組成物及び前記淡インク組成物が何れも、着色剤としての顔料及びポリマー微粒子を少なくとも含み、前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と顔料の重量割合 P_1 との比(E_1/P_1)が、前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 と顔料の重量割合 P_2 との比(E_2/P_2)よりも低く、かつ、前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 P_3 とは異なることを特徴とするインクセットを提供するものである。

濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 との関係は $E_1 > E_2$ であっても

よい。この場合、濃インク組成物中の顔料およびポリマー微粒子の重量割合(P_1+E_1)が、淡インク組成物中の顔料およびポリマー微粒子の重量割合(P_2+E_2)より大きいため、淡インク組成物側に所望の添加剤をより多く添加することができる利点がある。すなわち、(E_1/P_1) < (E_2/P_2) かつ $E_1>E_2$ とすることにより、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに淡インク組成物側に所望の添加剤をより多く添加することができる。

濃インク組成物中のボリマー微粒子の重量割合 E_1 と淡インク組成物中のボリマー微粒子の重量割合 E_2 との関係は E_1 < E_2 であってもよい。この場合、淡インク組成物の耐候性を濃インク組成物と同等に改善できる利点がある。すなわち、 (E_1/P_1) < (E_2/P_2) かつ E_1 < E_2 とすることにより、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに、淡インク組成物および濃インク組成物の耐候性を同等にすることができる。

15 なお、本発明においては、濃淡各インク組成物のそれぞれの容積が 同一であるか否かにかかわらず、顔料およびボリマー微粒子の重量割 合の関係が所定の関係にあればインクセットのインク浸透性および定 着性が改善される。

第三に、本発明者らは、鋭意検討した結果、Lc色及びLm色の水 20 系顔料インクそれぞれに、最低造膜温度が特定範囲内にあるポリマー 微粒子のエマルジョンを含有させることにより、特に専用紙に対して、 文字及び/又は画像の耐光性に優れた印刷物を提供し得ることを知見 した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、少なくとも、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、ライトシアン及びライトマゼンタの6色それぞれの水系顔料インクを備えたインクセットにおいて、6色の前記水系顔料インクは、それぞれ着色剤としての顔料及び溶剤を含有しており、少なくとも、前記ライトシアン色及び前記ライトマゼンタ色それぞれの水系顔料インクは、ボリマー微粒子を分散質とする

エマルジョンを含有しており、前記エマルジョンは、その最低造膜温度が25℃以下であるインクジェット記録用インクセットを提供するものである。

本発明のインクセットは、インクの浸透性及び定着性が良好で、ザラッキのない高品質な画像を得ることのできるものである。すなわち、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラッキが生じない高品質な画像を得ることができる。

また、本発明のインクセットによれば、記録媒体、特に専用紙に対して、Lc色及び/又はLm色の水系顔料インクを用いて形成された 10 文字及び/又は画像の耐光性を向上させて、耐光性に優れた印刷物を 提供することができる。

また、本発明の記録方法によれば、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラッキが生じない高品質な画像を得ることができる。

15 さらに、本発明のインクカートリッジを用いれば、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラッキが生じない高品質な画像を得ることができる。本発明のインクカートリッジとしては、シアン、マゼンタ、イエロー、ライトシアン、ライトマゼンタの5色のインクからなるインクセットを一体的に収容したものが20 好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のインク組成物中において顔料が樹脂に吸着して樹脂層を形成している状態を示す模式図である。

25 図2は、本発明のインクセットのインクが記録媒体に着弾した後、 浸透、定着していく様子を示す概略図である。

図3は、従来のインクが記録媒体に着弾した後、浸透、定着してい く様子を示す概略図である。

なお、図中、符号1は顔料、2は樹脂、3は記録媒体、4はインク′

である。

10

15

20

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のインクセットの好ましい実施形態について詳細に説 5 明する。

本発明のインクセットは、相互に同一色であるが色の濃度の異なる 濃インク組成物及び淡インク組成物を含有するものである。ここで「相 互に同一色」というのは、相互に同一の着色剤を使用し、インク組成 物中の着色剤の濃度(重量割合)が異なるインク組成物同士を同一色 に含ませる意味である。

(第一の実施の形態)

本実施の形態のインクセットにおいては、濃インク組成物及び淡インク組成物は、何れも、着色剤としての顔料及び分散剤としての樹脂を少なくとも含んでいる。そして、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と顔料の重量割合 P_1 との比 (B_1/P_1) が、前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 と顔料の重量割合 P_2 との比 (B_2/P_2) よりも低く、かつ、 B_1 と B_2 とは異なるものである。

なお、ここでいう樹脂の重量割合は、固形分換算量である。このような濃淡インク組成物を含む本実施形態のインクセットを用いると、duty の高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラツキのない高品質な画像が得られる。この理由は定かではないが、インク組成物中の顔料と樹脂との重量比によって顔料の分散性や分散安定性が異なり、濃淡インク組成物同士の分散性の違いに起因すると推察される。更に詳述すると、インク組成物中においては、図1に示すように、顔料に樹脂が吸着し、「樹脂層」を形成することにより安定な分散を得ることができる。この顔料と樹脂との相互作用が顔料の分散性や分散安定性に影響を与え、本実施の形態のインクセットでは、前記の優れた効果が得られるものと推察される。本実施形態のインク

25

セットを用いると、図2に示すように、記録媒体にインクセットが着弾した後、インクセットが記録媒体に浸透しながら定着していく。これに対し、従来のインクを用いると、図3に示すように、記録媒体にインクが着弾した後、インクが記録媒体にあまり浸透せず、記録媒体の表面にインクが盛り上がってしまい、更には散乱する。

前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 との関係は $B_1 > B_2$ であってもよい。この場合、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに淡インク組成物側に所望の添加剤をより多く添加することができる。

10 前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 との関係は B_1 < B_2 であってもよい。この場合には、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに、淡インク組成物および濃インク組成物の耐候性を同等にすることができる。

15 前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 および顔料の重量割合 P_2 の比 (B_2/P_2) と、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 および顔料の重量割合 P_1 の比 (B_1/P_1) との差は、好ましくは $0.1\sim0.5$ であり、更に好ましくは $0.1\sim0.4$ である。

前記濃淡各インク組成物に含有される顔料としては、特に制限され 20 るものではなく、所望の色を発色し得る無機顔料、有機顔料のいずれ も使用することができる。

本実施形態のインクセットにおいては、前記濃インク組成物が、シアンインク組成物及び/又はマゼンタインク組成物であり、前記淡インク組成物が、ライトシアンインク組成物及び/又はライトマゼンタインク組成物であることが好ましい。即ち、濃淡インク組成物として、シアンインク組成物とライトシアンインク組成物との組合せを用いるか、マゼンタインク組成物とライトマゼンタインク組成物との組合せを用いるか、又はこれら両者を用いることが好ましい。

そして、シアンインク組成物及びライトシアンインク組成物の顔料

としては、何れもシアン顔料であることが好ましく、マゼンタインク 組成物及びライトマゼンタインク組成物の顔料としては、何れもマゼ ンタ顔料であることが好ましい。

前記シアン顔料としては、C. I. ピグメントブルー15:3、15:4及び60等が好ましく用いられ、特にC. I. ピグメントブルー15:3が好ましい。また、前記マゼンタ顔料としては、C. I. ピグメントレッド122、202、209及びC. I. ピグメントバイオレッド19等が好ましく用いられ、特にC. I. ピグメントレッド122が好ましい。これらのシアン顔料及びマゼンタ顔料はそれぞれ一種単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

類料の添加量は、前記濃インク組成物中には、好ましくは1.0~5.0重量%、更に好ましくは1.5~4.5重量%であり、前記淡インク組成物中には、好ましくは0.1~1.5重量%、更に好ましくは0.2~1.2重量%である。

15 本実施形態においては、分散剤又は界面活性剤により水性媒体中に 顔料を分散させて得られた顔料分散液をインクに添加する。分散剤と しては、顔料分散液を調製するのに慣用されている樹脂、例えば高分 子樹脂を使用することができる。

前記高分子樹脂としては、(メタ)アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹20 脂、スチレンープタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、(メタ)アクリルースチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋(メタ)アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、これらのうち、特に(メタ)アクリルースチレン系樹脂が好ましい。

25 前記 (メタ) アクリルースチレン系樹脂は、更に、水溶性であることが好ましく、その分子量が1,000~15,000、特に3,000~10,000であることが好ましく、その酸価が50~200、特に70~150であることが好ましい。

樹脂の添加量(固形分換算)は、前記顔料に対する重量比が、濃イ

10

15

ンク組成物における重量比の方が淡インク組成物における重量比より も低くなる範囲内の量であり、この範囲内であれば特に制限されない。 尚、通常、樹脂は、前記濃インク組成物の場合には、顔料100重量 部に対して、10~100重量部、特に20~80重量部添加され、 前記淡インク組成物場合には、顔料100重量部に対して、10~1 00重量部、特に20~100重量部添加される。

また、前記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩等)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド等)が挙げられる。また、アセチレングリコール系界面活性剤(オルフィンY、STG並びにサーフィノール82、104、440、465及び485(何れも Air Products and Chemicals Inc. 製)等を用いることも可能である。これらは単独又は二種以上を混合して用いることができる。

界面活性剤の添加量は、前記濃淡各インク組成物中、好ましくは 0.20 05~5重量%であり、更に好ましくは 0.1~1.5重量%である。前記水性媒体としては、水、水溶性有機溶媒又はこれらの混合物が用いられる。

前記水性媒体として水を用いる場合、水は、前記濃淡各インク組成物中に各成分の残量として添加される。

25 前記水性媒体として水溶性有機溶媒を用いる場合、該水溶性有機溶 媒としては、低沸点有機溶剤及び高沸点有機溶剤の何れも好ましく用 いられる。前記低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、 エタノール、nープロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n ープタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、

25

nーペンタノール等が挙げられる。特に一価アルコールが好ましい。 これらの低沸点有機溶剤は、インク組成物の乾燥時間を短くする効果 があるため好ましい。また、前記高沸点有機溶剤の好ましい例として は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ コール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロ ヒレングリコール、プチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリ オール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリ メチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、 エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブ **- チルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレ** 10 ングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチ ルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチ レングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエ ーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 15 3-ジメチルー2ーイミダゾリジノン、トリエタノールアミン等が挙 げられる。

低沸点有機溶剤の添加量は、前記濃淡各インク組成物中、好ましくは 0.5~10重量%、更に好ましくは 1.5~6重量%である。また、高沸点有機溶剤の添加量は、前記濃淡各インク組成物中、好ましくは 0.5~40重量%、更に好ましくは 2~20重量%である。

さらに、本実施形態においては、前記濃淡各インク組成物は、樹脂 エマルジョンを含むことが好ましい。好適な樹脂エマルジョンとして は、前述した分散剤としての樹脂を分散相として用い水を連続相とし て用いた樹脂エマルジョン、公知の樹脂エマルジョン、市販の樹脂エ マルジョン等が挙げられる。

分散相に用いる樹脂は、親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に制限されないが、150nm以下が好ましく、更に好ましくは5~100nmである。これらの樹脂エマルジョンは、

WO 01/48100

15

20.

樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、(メタ)アクリル系樹脂又はスチレンー(メタ)アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、又は(メタ)アクリル酸エステル及びスチレンを、 5 界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合(重量比)は、10:1~5:1とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲にあることでより良好なインク組成物の耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に制限されないが、好ましい例としては前記の界面活性剤が 挙げられる。分散相成分としての樹脂と連続相成分としての水との割合は、樹脂100重量部に対して、水が好ましくは60~400重量部、更に好ましくは100~200重量部である。

また、公知の樹脂エマルジョンとしては、例えば特公昭62-14 26号公報、特開平3-56573号公報、特開平3-79678号 公報、特開平3-160068号公報、特開平4-18462号公報 等に記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

また、市販の樹脂エマルジョンとしては、例えば、マイクロジェル E-1002、E-5002 (スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ポンコート4001 (アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、ポンコート545 4 (スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014 (スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014 (スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200 (アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)等が挙げられる。

25 前記濃淡各インク組成物は、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインク組成物の0.1~40重量%、特に1~25重量%となるよう含有するのが好ましい。樹脂エマルジョンは、着色剤としての顔料の浸透を抑制し、記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上でインク像表面に皮膜を

20

25

形成し、印字物の耐擦性を向上させることができる。

前記濃淡各インク組成物は、無機酸化物コロイド (無機酸化物ゾルともいう)を含むこともできる。このような無機酸化物コロイドとしては、市販のものを利用することも可能である。

また、前記濃淡各インク組成物は、多価アルコールの炭素数3以上 のアルキルエーテル誘導体を更に含むことができる。

また、前記濃淡各インク組成物は、更に、糖類を含有してもよい。 前記濃淡インク組成物には、その他、必要に応じて、pH調整剤、 防腐剤、防かび剤等を添加することも可能である。

本実施形態のインクセットには、前記濃淡インク組成物以外に、通常のインク組成物を含有することができる。そのようなインク組成物としては、イエローインク組成物、ブラックインク組成物が好ましい。これらのインク組成物に使用される成分としては、通常インク組成物に使用される着色剤、分散剤等を特に制限なく用いることができる。

前記イエローインク組成物及び前記ブラックインク組成物の着色剤としては、それぞれイエロー顔料及びブラック顔料が好適に用いられる。該イエロー顔料としては、C. I. ピグメントイエロー74、93、109、110、128、138、150、151、154、1

55、180、185等が挙げられ、該ブラックインク顔料としては、 カーボンブラック等が挙げられる。

更に、本実施形態のインクセットは、C. I. ピグメントオレンジ36、43等のオレンジインク顔料を含むオレンジインク組成物や、C. I. ピグメントグリーン7、36等のグリーンインク顔料を含む

本実施形態のインクセットを用いることにより、ザラツキがなく、 高品質な画像記録物を提供することができる。

グリーンインク組成物等を必要に応じて含有することができる。

本実施形態のインクセットは、各種の印字方式に適用することができる。 きるが、特にインクジェット記録方式に好ましく用いることができる。 また、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法で、前記インク組成物として、 前述した本実施形態のインクセットのインク組成物を用いる方法によれば、記録媒体に対するインクの浸透性及び定着性が良好で、ザラッ15 キのない高品質な画像を得ることができる。

(第二の実施の形態)

前記濃インク組成物及び前記淡インク組成物は、何れも、着色剤と しての顔料及びポリマー微粒子を少なくとも含んでいる。

20 そして、前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と 顔料の重量割合 P_1 との比(E_1/P_1)が、前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 と顔料の重量割合 P_2 との比(E_2/P_2)よりも低く、かつ、前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 とは異なる。

なお、ここでいうポリマー微粒子の重量割合は、固形分換算量である。このような濃淡インク組成物を含む本実施形態のインクセットを用いると、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラツキが生じない高品質な画像が得られる。この理由は

定かではないが、インク組成物中の顔料とポリマー微粒子との重量比によってインクにおける顔料の分散特性が異なり、濃淡インク組成物同士の分散性の違いに起因すると推察される。

前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 との関係は $E_1 > E_2$ であってもよい。この場合、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに淡インク組成物側に所望の添加剤をより多く添加することができる。

前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 との関係は E_1 < $< E_2$ であってもよい。この場合には、インクセットのインク浸透性および定着性を改善できるとともに、淡インク組成物および濃インク組成物の耐候性を同等にすることができる。

前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と顔料の重 量割合 P_1 との比(E_1/P_1)は、好ましくは $0.05\sim1.0$ であ り、さらに好ましくは $0.1\sim0.5$ である。前記淡インク組成物中 のポリマー微粒子の重量割合 E_2 と顔料の重量割合 P_2 との比(E_2/P_2)は、好ましくは $0.2\sim4.0$ であり、さらに好ましくは $0.2\sim2.0$ である。

20 ポリマー微粒子は、樹脂エマルジョンとしてインクに添加されるのが好ましい。樹脂エマルジョンは、公知の乳化重合により製造できる。例えば、不飽和ビニルモノマーを、界面活性剤(乳化剤)、重合触媒、重合開始剤、分子量調整剤および中和剤等の存在下、水中で乳化重合させることにより、ポリマー微粒子の樹脂エマルジョンが製造される。

25 樹脂エマルジョンを形成するに際しては、ポリマー微粒子100重量部に対して、60重量部以上400重量部以下の水性媒体に分散させることが好ましく、100重量部以上200重量部以下であることがさらに好ましい。

ポリマー微粒子の平均粒子径は樹脂エマルジョンを形成する限り特

に制限されないが、インク中における分散安定性の観点から、200 nm以下が好ましく、更に好ましくは5nm以上100nm以下である。

ボリマー微粒子のガラス転移温度(JIS K6900に従い測定) は、0℃以上150℃以下であることが好ましく、10℃以上80℃ 以下であることがさらに好ましい。

また、ポリマー微粒子は、親水性部分と疎水性部分とを有するものが好ましい。

ポリマー微粒子の構造は、単相構造、複相構造(コアシェル構造) 9のいずれでもよい。該コアシェル構造は、異なる2種以上のポリマーが相分離して存在する構造であればよく、例えば、シェル部がコア部を完全に被覆している構造、シェル部がコア部の一部を被覆している構造、シェル部ポリマーの一部がコア部ポリマー内にドメイン等を形成している構造、コア部とシェル部の中間にさらにもう一層以上、 15 組成の異なる層を含む3層以上の多層構造であってもよい。

前記ポリマー微粒子として、前記コアシェル構造のものを用いる場合、コア部がエポキシ基を有するポリマーからなり、シェル部がカルボキシル基を有するポリマーからなるものが好ましい。これは、コア部のエポキシ基と前記シェル部のカルボキシル基とが結合して網目構造を形成するので、記録媒体に印字した際印字面を被覆する強固な保護膜を形成することができるためである。

また、前記ポリマー微粒子は、カルボキシル基またはスルホン酸基を有する不飽和ビニルモノマーに由来する構造を1~10重量%有し、かつ重合可能な二重結合を好ましくは2つ以上、さらに好ましくは3つ以上有する架橋性モノマーによって架橋された構造(架橋性モノマーに由来する構造)を0.2~4重量%有するものが好ましい。インクに、このようなポリマー微粒子を含有させることにより、ノズルプレート表面が該インクにより濡れ難くなるので、該インク液滴の飛行曲がりを防止でき、吐出安定性をより向上させることができるためで

WO 01/48100 PCT/JP00/09354

ある。

前記カルボキシル基を有する不飽和ビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマール酸、マレイン酸等が挙げられ、特に、メタクリル酸が好ましい。

前記架橋性モノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3ープチレングリコールジアクリレート、1,6ープチレングリコールジアクリレート、1,6ーペキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,9ーノナンジオールジアクリレート、

ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'ーピス(4ーアクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2,2'ーピス(4ーアクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等のジアクリレート化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート化合物、ジトリメチロールテトラアクリレート、テ

トラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合物、ジベンタエリスリトールへキサアクリレート等のヘキサアクリレート化合物、エチレングリコールジメタクリレート、シエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコ

20 ト、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-プチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサト、1,4-プチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレング

25 リコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2,2'ーピス(4ーメタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン等のジメタクリレート化合物、トリメチロールプロパンメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート化合物、メチレンピスアクリルアミド、ジビニルベンセン等が

挙げられる。

前記不飽和ビニルモノマー(前記ポリマー微粒子を構成するモノマ ー)としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステルモ ノマー類、メタクリル酸エステルモノマー類、芳香族ピニルモノマー 類、ピニルエステルモノマー類、ピニルシアン化合物モノマー類、ハ 5 ロゲン化モノマー類、オレフィンモノマー類およびジエンモノマー類 等が挙げられる。具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレ 「ート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブ チルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレー ト、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 10 オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、 オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニル アクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート等の アクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレー ト、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソ 15 ブチルメタクリレート、n ーアミルメタクリレート、イソアミルメタ クリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタ クリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデ シルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシル 20 メタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、 グリシジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、酢酸ピニル 等のピニルエステル類、アクリロニトリル等のピニルシアン化合物類、 塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン化モノマー類、スチレン、 2 - メチルスチレンピニルトルエン、tert - ブチルスチレン、クロル スチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単 25 量体類、エチレン、プロピレン、イソプロピレン等のオレフィン類、 ブタジエン、クロロプレン等のジエン類、 ビニルエーテル、ビニルケ トン、ビニルピロリドン等のビニルモノマー類が挙げられる。

前記界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナ

WO 01/48100

10

トリウム塩、ラウリル酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、アセチレングリコール系界面活性剤(オレフィンY、STGならびにサーフィノール82、104,440、465および485(何れも Air Products and Chemicals Inc.製))を用いることもできる。

界面活性剤の添加量は、前記濃淡各インク組成物中、好ましくは 0.05重量%以上 5重量%以下であり、さらに好ましくは 0.1重量%以上 1.5重量%以下である。

15 樹脂エマルジョンの製造時においては、印刷安定性の向上の観点から、前記乳化重合の際に、前記不飽和ビニルモノマーに加えて、アクリルアミド類および水酸基含有モノマーからなる群から選ばれる1種または2種以上を配合することが好ましい。該アクリルアミド類としては、例えば、アクリルアミドおよびN,N'ージメチルアクリルアミド等が挙げられ、使用に際しては、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、該水酸基含有モノマーとしては、例えば、2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレートおよび2ーヒドロキシプロビルメタクリレート等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

25 また、前記ポリマー微粒子として、前記コアシェル構造のものを用いる場合、それを含有する樹脂エマルジョンは、例えば、特開平4-76004号公報に開示されている方法(前記不飽和ビニルモノマーの多段階の乳化重合)等により製造できる。

なお、前述したように、コアシェル構造のポリマー微粒子は、その

15

20

25

コア部がエポキシ基を有するポリマーからなることが好ましいが、コア部へのエポキシ基の導入方法としては、例えば、エポキシ基を有する不飽和ピニルモノマーであるグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等を他の不飽和ピニルモノマーと共重合させる方法、あるいは一種以上の不飽和ピニルモノマーを重合させてコア部 (コア粒子)を調整する際に、エポキシ化合物を同時に添加し、これらを複合化させる方法等が挙げられる。特に、前者の方法が重合の容易さや重合安定性等の点で好ましい。

本実施形態の各濃淡インク組成物の構成、顔料の添加量については、 10 上記第一の実施の形態のものと同様である。

前記水性媒体としては、水、水溶性有機溶媒又はこれらの混合物が用いられる。

前記水性媒体として水を用いる場合、水は、前記濃淡各インク組成物中に各成分の残量として添加される。前記水性媒体として水溶性有機溶媒を用いる場合、該水溶性有機溶媒としては、上記第一の実施の形態のものと同様のものを用いる。

樹脂エマルジョンは、着色剤としての顔料の浸透を抑制し、記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上でインク像表面に皮膜を形成し、印字物の耐擦性を向上させることができる。

前記濃淡各インク組成物は、耐候性向上剤を含有してもよい。耐候性向上剤としては、紫外線や可視光によるインクの変退色、腐敗、老化等を防止し得るもので、かつ水溶性のものであればよく、好ましくは、ベンゾフェノン系、サルシレート系、ベンゾトリアゾール系化合物等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物等の光安定剤、ニッケルジブチルジチオカルバメート、硫酸ニッケル等の消光剤、ヒンダードフェノール化合物、アミン化合物、リン化合物等の酸化防止剤からなる群から選ばれる1種または2種以上が挙げられる。

また、前記濃淡各インク組成物は、熱可塑性樹脂の水系エマルジョ

ン等の耐擦性向上剤を含有してもよい。

さらに、前記濃淡各インク組成物は、顔料の分散安定性の向上の観点から、天然高分子や合成高分子からなる分散剤を含有してもよい。

天然高分子分散剤としては、例えば、にかわ、ゼラチン、カゼイン、 アルブミン等のタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴム等の天 5 然ゴム類、サポニン等のグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸 プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、 アルギン酸アンモニウム等のアルギン酸誘導体、メチルセルロース、 カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチル ヒドロキシセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられる。また、 10 合成高分子分散剤としては、例えば、ビニルアルコール類、ポリビニ ルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸ーアクリロニトリル共 重合体、アクリル酸カリウムーアクリロニトリル共重合体、酢酸ビニ ルーアクリル酸エステル共重合体、アクリル酸ーアクリル酸エステル 共重合体等のアクリル系樹脂、スチレンーアクリル酸共重合体、スチ 15 レンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸 エステル共重合体、スチレンーαーメチルスチレンーアクリル酸共重 合体、スチレンーαーメチルスチレンーアクリル酸ーアクリル酸エス テル共重合体等のスチレンーアクリル樹脂、スチレンーマレイン酸共 20 重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレンーア クリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、酢酸ビ ニルーエチレン共重合体、酢酸ビニルー脂肪酸ビニルエチレン共重合 体、酢酸ビニルーマレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニルークロト ン酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体等の酢酸ビニル系共 25 重合体、およびこれらの塩が挙げられる。特に、疎水性基を持つモノ マーと親水性基を持つモノマーとからなる共重合体が好ましい。

また、前記濃淡各インク組成物は、ノズルの目詰まりを防止する観点から、水溶性グリコール類化合物または糖類をさらに含有してもよい。

前記濃淡インク組成物には、その他、必要に応じて、pH調整剤、 防腐剤、防かび剤等を添加することも可能である。

本実施形態のインクセットを用いることにより、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラッキが生じない高品質な画像記録物を提供することができる。

本実施形態のインクセットは、各種の印字方式に適用することができるが、特にインクジェット記録方式に好ましく用いることができる。また、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法で、前記インク組成物として、前述した本実施形態のインクセットのインク組成物を用いる方法によれば、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、ザラツキが生じない高品質な画像を得ることができる。

(第三の実施の形態)

10

15 本実施の形態に係るインクセットは、上述の通り、少なくともブラック (K)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y)、ライトシアン (Lc) 及びライトマゼンタ (Lm) の 6 色それぞれの水系顔料インクを備えている。

6色の前記水系顔料インクは、それぞれ顔料及び溶剤を含有しており、更に、少なくとも、前記Lc色及び前記Lm色それぞれの水系顔料インクは、分散媒が水であり分散質がポリマー微粒子であるエマルジョンを含有しており、該エマルジョンは、その最低造膜温度(MFT)が25℃以下、好ましくは0~25℃、更に好ましくは10~20℃である。MFTが前記範囲内のエマルジョンを含有する本実施形態に係るインクを用いて記録媒体に印字することにより、室温下で印字面を被覆する保護膜が自動的に形成され、該印字面の耐光性が向上する。これに対し、MFTが25℃超のエマルジョンを含有させたインクでは、室温下では保護膜が形成されず、保護膜の形成に別途加熱手段を必要とするため、簡便に印刷物の耐光性を向上させることが出

来ない。

15

MFTは、JIS K 6800に従い、測定される。

前記エマルジョンは、前記ポリマー微粒子100重量部に対して、 水が60~400重量部であることが好ましく、100~200重量 部であることが更に好ましい。

前記エマルジョンに含有される前記ポリマー微粒子のガラス転移温 度(Tg)は、該エマルジョンのMFTを前記範囲内に調整する観点 から、 $-15\sim10$ \mathbb{C} であることが好ましく、 $-5\sim5$ \mathbb{C} であること が更に好ましい。

10 Tgは、JIS K 6900に従い、測定される。

前記エマルジョンのMFTを前記範囲内に調整するその他の方法と しては、市販のMFT降下剤を使用する方法が挙げられる。

前記ポリマー微粒子は、インク中における分散安定性の観点から、 その平均粒子径が5~200nmであることが好ましく、5~100 nmであることが更に好ましい。

また、前記ポリマー微粒子は、親水性部分と疎水性部分とを有する ものが好ましい。

本実施の形態においても、ポリマー微粒子の構成、ポリマー微粒子 を構成する不飽和ピニルモノマー、これを架橋する架橋性モノマー、

乳化重合させるための界面活性剤、これらの含有量、樹脂エマルジョ 20 ンの製造方法については、上記第二の実施の形態と同様である。

前記ポリマー微粒子は、本実施形態に係る前記Lc色及び前記Lm 色それぞれの水系顔料インク中、0.1~40重量%含有されること が好ましく、0.5~20重量%含有されることが更に好ましい。

25 特に、前記Lc色及び前記Lm色それぞれの水系顔料インクに含有 される前記顔料及び前記ポリマー微粒子の合計量が、0.5~45重 量%であることが好ましく、1~25重量%であることが更に好まし 610

前記Lc色及び前記Lm色それぞれの水系顔料インクにおける前記

25

ボリマー微粒子の含有量が0.1重量%未満では、これらのインクを 用いて記録媒体に形成された文字及び/又は画像を保護膜(後述する) で十分に被覆できず、該文字及び/又は画像の変退色を効果的に防止 できない。また、含有量が、40重量%超では、ノズルの目詰まりや インクの吐出不安定等の不都合が生じる。

本実施形態のインクジェット記録用インクセットに係る前記顔料としては、この種のインクにおけるものと同様のものが用いられ、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、キナクリドン顔10 料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料、ジオキサジン顔料、アントラキノン顔料、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等の有機顔料、チタン白、亜鉛華、鉛白、カーボンブラック系、ベンガラ、朱、カドミウム赤、黄鉛、群青、コバルト青、コバルト紫、ジンクロメート等の無機顔料が挙げられる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であっても水相に分散可能なら、何れも使用できる。尚、「顔料」とは、水や溶剤、油等に不溶の粒子状の固体をいう。

また、前記顔料は、インクの保存安定性の向上や、ノズルの目詰まり防止の観点から、その平均粒径が $20\sim200$ nmであることが好ましく、 $50\sim100$ nmであることが更に好ましい。

前記顔料は、本実施形態に係る前記濃インクにおいては、0.5~25重量%含有されることが好ましく、2~15重量%含有されることが更に好ましい。前記顔料の含有量が0.5重量%未満では、濃インクとしての印字・画像濃度が不十分であり、また、含有量を25重量%超にしても、該印字・画像濃度の大幅な向上が図れず、インクの液安定性の低下等の不都合が生じる。

また、同様の観点から、前記顔料は、本実施形態に係る前記淡イン クにおいては、前記濃インクにおける顔料濃度の1/10~1/2の 濃度で含有されることが好ましく、1/10~1/4の濃度で含有さ れることが更に好ましい。

WO 01/48100

15

20

剤が好ましい。

本実施形態のインクジェット記録用インクセットに係る前記溶剤としては、水、好ましくはイオン交換水が用いられる。また、前記溶剤として、水以外に、有機溶剤を併用してもよい。該有機溶剤としては、水と相溶性を有し、記録媒体へのインクの浸透性及びノズルの目詰まり防止性を向上させると共に、インク中に配合される各種成分の溶解性を向上させるものが好ましく、上記第一の実施の形態と同様のものが好適である。

前記溶剤は、本実施形態に係るインク中、0.5~40重量%含有 10 されることが好ましく、2~20重量%含有されることが更に好まし い。

本実施形態のインクジェット記録用インクセットは、淡インクである前記Lc色及び前記Lm色それぞれのインクに、前記ポリマー微粒子を含有させることにより、記録媒体、特に専用紙に対して、耐光性に優れた文字及び/又は画像を簡便に形成し得るようにしたもので、必要に応じて、前記Lc色及び前記Lm色それぞれのインクに耐光性向上剤を配合することにより、更に耐光性を向上させることができる。前記耐光性向上剤としては、紫外光や可視光によるインクの変退色、腐敗、老化等を防止し得るもので、且つ水溶性のものであればよく、好ましくは、紫外線吸収剤、光安定剤、消光剤及び酸化防止剤からなる群から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。特に、紫外線吸収

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、サルシレート系、ベンゾトリアゾール系及びシアノアクリレート系、並びに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セレン及び酸化セリウム等の金属酸化物等が挙げられる。前記光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)等が挙げられる。前記消光剤としては、例えば、ニッケルジプチルジチオカルバメート、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケル等のニッケル塩、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリ

ウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム等のハロゲン化金属塩、チオシ アン酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄等が挙げられる。 前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール化合物、ア ミン化合物、リン化合物、硫黄化合物等が挙げられる。

また、本実施形態に係るインクにおいては、文字及び/又は画像の 5 耐擦性向上の観点から、熱可塑性樹脂の水系エマルジョンを配合する こともできる。該熱可塑性樹脂としては、水不溶性のもので、軟化温 度又は溶融温度以上に加熱され、冷却された際に固着性及び耐擦性に 優れた膜を形成するものが好ましく、具体的には、例えば、ポリアク リル酸、ポリメタアクリル酸、ポリメタアクリル酸エステル、ポリエ 10 チルアクリル酸、スチレンーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、 アクリロニトリループタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、フ ッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、ス チレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタアクリル酸共重合体、 ポリスチレン、スチレンーアクリルアミド共重合体、ポリイソプチル 15 アクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニル アセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリスチレン、ポリカーポ ネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、 エチレンー酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニルーアクリル共重合体、塩 20 化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられる。また、 低分子量の前記熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワック ス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 α ーオレフィンー無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植 物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリ

また、前記熱可塑性樹脂の水系エマルジョンとしては、例えば、特公昭62-1426号公報、特開平3-56573号公報、特開平3-796178号公報、特開平3-160068号公報、特開平4-18462号公報等に記載のものをを用いることもできる。

ンワックス等が挙げられる。

25

WO 01/48100

5

10

15

20

また、本実施形態に係るインクにおいては、顔料の分散安定性の向上の観点から、分散剤を配合することもできる。該分散剤としては、例えば、一般に顔料分散液を調製するのに用いられている分散剤、例えば高分子分散剤や界面活性剤を使用することができる。該高分子分散剤としては、天然高分子及び合成高分子が挙げられる。該界面活性剤としては、前記エマルジョンの製造に用いられるものと同様のものが用いられる。前記高分子分散剤としては、上記第二の実施の形態のものと同様の分散剤を用いることが好適である。

前記分散剤の含有量は、本実施形態に係るインク中、好ましくは 0. 2~15 重量%、更に好ましくは 1~10 重量%である。

また、本実施形態に係るインクにおいては、印字品質の向上の観点から、アセチレングリコール系界面活性剤を配合することもできる。該アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチルー5-デシンー4, 7-ジオール、3, 6-ジメチルー4-オクチンー3, 6-ジオール、3, 5-ジメチルー1-ヘキシン-3オール等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

前記アセチレングリコール系界面活性剤の含有量は、本実施形態に係るインク中、好ましくは $0.1\sim5$ 重量%、更に好ましくは0.1 ~2 重量%である。

また、本実施形態に係るインクにおいては、ノズルの目詰まり防止の観点から、水溶性グリコール類を配合することもできる。該水溶性グリコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、シプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1,3ープロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソプチレングリコール、1,4ープタンジオール、1,3ープタンジオール、1,5ーベンタンジオール、1,6ーヘキサンジオール、グリセリン、メソ

WO 01/48100

5

25

エリスリトール、ペンタエリスリトール等が挙げられ、これらの1種 又は2種以上を用いることができる。

前記水溶性グリコール類の含有量は、本実施形態に係るインク中、 好ましくは 0.5~40重量%、更に好ましくは 2~20重量%である。

また同様に、ノズルの目詰まり防止の観点から、本実施形態に係るインクに、糖類を配合することもできる。該糖類としては、例えば、グルコース、マンノース、フルクトース、リポース、キシロース、アラピノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、マルトース、マルトース、マルトトリオース、アルギン酸及びその塩、シクロデキストリン類、セルロース類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。前記糖類の含有量は、本実施形態に係るインク中、好ましくは0.

前記糖類の含有量は、本実施形態に係るインク中、好ましくは 0.5~40重量%、更に好ましくは 2~20重量%である。

また同様に、ノズルの目詰まり防止の観点から、本実施形態に係るインクに、防黴剤・防腐剤を配合することもできる。該防黴剤・防腐剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、ベンタクロロフェノールナトリウム、2ーピリジンチオールー1ーオキサイドナトリウム、ソルピン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2ージベンジソチアゾリン-3ーオン(ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN等)が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

前記防黴剤・防腐剤の含有量は、本実施形態に係るインク中、好ましくは0.01~2重量%、更に好ましくは0.1~1重量%である。

本実施形態に係るインクにおいては、更に必要に応じて粘度調整剤、 表面張力調整剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤、酸素吸収剤等の 添加剤を含有させることができ、これらの1種又は2種以上を用いる ことができる。

本実施形態に係るインクは、所定の厚みを有する前記保護膜の形成

20

25

を容易にすると共に、吐出安定性を向上させる観点から、その20℃における粘度をそれぞれ1~10mPa・s、特に2~5mPa・sとすることが好ましい。粘度を前記範囲内とするために、例えば、前記粘度調整剤として、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロビルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチ等を含有させることもできる。

本実施形態に係るインクは、吐出安定性を向上させる観点から、そ 10 の表面張力をそれぞれ $15\sim50\,\mathrm{mN/m}$ とすることが好ましく、 $25\sim40\,\mathrm{mN/m}$ とすることが更に好ましい。

表面張力は、JIS K 3211に従い、測定される。

本実施形態に係るインクは、印字濃度の向上及び液安定性の観点から、そのp'Hをそれぞれ7~11とすることが好ましく、8~10とすることが更に好ましい。

pHを前記範囲内とするために、前記pH調整剤として、モノエタノールアミン、トリアミノエタノール等を含有させることもできる。

本実施形態のインクジェット記録用インクセットは、この種のインクセットと同様に、インクジェット記録装置(インクジェットプリンタ)に搭載され、専用紙等の記録媒体に対して、文字及び/又は画像を形成することができる。その際、前記Lc色及び/又は前記Lm色の水系顔料インクを用いて形成された部分に、室温下で、該部分を被覆する、前記ポリマー微粒子を構成するポリマーによる保護膜が形成されるので、該部分の耐光性が向上し、紫外光や可視光による該部分の経時的な変退色や消失等が防止される。また、該保護膜は、インク中の顔料を、記録媒体表面に強固に固着させるので、該部分の耐擦性及び耐水性が向上する。また、該保護膜は、特別な加熱手段を用いることなく、文字及び/又は画像を形成した直後に自動的に形成されるので、簡便に印刷物の耐光性を向上させることができる。

25

本実施形態のインクジェット記録用インクセットは、記録媒体としては普通紙及び専用紙の何れにも対応可能であるが、特に専用紙に対して効果的である。尚、「普通紙」とは、PPC用紙等の、インクジェット記録特性について特に考慮していない紙をいう。

5 前記専用紙としては、インク受容層中にポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を含有する「膨潤型」と、インク受容層中に非晶質シリカ等の多孔質材料を含有する「吸収型」とがあり、本実施形態のインクジェット記録用インクセットは、何れのタイプの専用紙にも対応可能であるが、印刷物の速乾性の観点から、特に吸収型の専用紙が好ましい。

前記専用紙に、本実施形態のインクジェット記録用インクセットを 用いて文字及び/又は画像を形成した場合、インク中の前記顔料や前 記ポリマー微粒子は、該専用紙の表面近くにそれぞれ留まるので、発 色性の高い印刷物が得られると共に、該文字及び/又は画像を被覆す る前記保護膜が安定的に形成されるので、印刷物の耐光性を簡便に高 めることができる。

本実施形態のインクジェット記録用インクセットは、前記実施形態に制限されない。

例えば、本実施形態のインクジェット記録用インクセットは、少な 20 くともB、C、M、Y、Lc及びLmの6色の水系顔料インクを備え ていればよく、7色の水系顔料インクを備えるインクセットでもよく、 また、8色の水系顔料インクを備えるインクセットでもよい。

7色のインクセットとする場合、濃インクとしてK、C、M、Y及びダークイエロー (DY) の各色のインクをそれぞれ備え、淡インクとしてLc及びLmの各色のインクをそれぞれ備えるものが好ましい。また、8色のインクセットとする場合、濃インクとしてK、C、M、Y及びDYの各色のインクをそれぞれ備え、淡インクとしてLk、Lc及びLmの各色のインクをそれぞれ備えるものが好ましい。

また、本実施形態に係る前記ポリマー微粒子は、少なくとも前記し

c色及び前記Lm色それぞれの水系顔料インクに含有させればよく、 その他の色の水系顔料インクに含有させてもよい。その場合、前記L c色及び前記Lm色以外の色の水系顔料インクにおける該ポリマー微 粒子の含有量は、それぞれ好ましくは0.1~40重量%であり、更 に好ましくは0.5~20重量%である。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は これらの例によって何等限定されるものではない。尚、特に断りの無 10 い限り、「%」は「重量%」を意味する。

(実施例1)

下記①~⑥のインク組成物からなるインクセットAを調製した。尚、 Lmはライトマゼンタ、Lcはライトシアンの淡インクを意味する。

〈①;マゼンタインク組成物〉

15 C. Iピグメントレッド122 3.5%

分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体) 1.3%(固形分)

〔顔料に対する樹脂比(重量比)=0.37〕

グリセリン

15%

トリエタノールアミン

0.5%

20 エチレングリコール 4 %

サーフィノール465

1 %

(商品名、Air Products and Chemicals Inc. 製のアセチレングリ コール系界面活性剤、以下同じ)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 4%

25 2-ピロリドン 4 %

純水

残量

〈②; Lmインク組成物〉

C. I ピグメントレッド122

0.7%

分散剤 (スチレンーアクリル酸共重合体)

0.4%(固形分)

〔顔料に対する樹脂比 (重量比) = 0.57〕 グリセリン 18% ジエチレングリコール 5 % エチレングリコール 5 % サーフィノール465 0.8% 5 5 % トリエチレングリコールモノブチルエーテル 2-ピロリドン 4 % 純水 残量 〈③;シアンインク組成物〉 10 C. Iピグメントブルー15:3 2.5% 分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体) 0.9%(固形分) 〔顔料に対する樹脂比(重量比)=0.36〕 グリセリン 10% エチレングリコール 5 % トリエタノールアミン 0.8% 15 サーフィノール465 1 % トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5% 2-ピロリドン 4 % 純水 残量 20 〈④; L c インク組成物〉 C. I ピグメントプルー 15:3 0.6% 分散剤 (スチレンーアクリル酸共重合体) 0.4%(固形分) 〔顔料に対する樹脂比 (重量比) = 0.67〕 グリセリン 20% 25 ジエチレングリコール 8 % 0.7% トリエタノールアミン サーフィノール465 1. 2% トリエチレングリコールモノブチルエーテル 6% 2-ピロリドシ 6 %

WO 01/48100

純水 残量 〈⑤;ブラックインク組成物〉 カーボンプラック 3.4% 分散剤 (スチレンーアクリル酸共重合体) 1.5%(固形分) 5 グリセリン 15% エチレングリコール 3 % トリエタノールアミン 0.7% サーフィノール465 1.5% トリエチレングリコールモノブチルエーテル 7% 10 2-ピロリドン 4 % 純水 残量 〈⑥;イエローインク組成物〉 C. Iビグメントイエロー128 4.1% 分散剤(スチレン-アクリル酸共重合体) 1.8%(固形分) 15 グリセリン 1 2 % ジエチレングリコール 2 % トリエタノールアミン 0.7% サーフィノール465 1 % トリエチレングリコールモノプチルエーテル 8% 20 2-ピロリドン 2 % 純水 残量 (実施例2) 下記I~VIのインク組成物からなるインクセットBを調製した。 〈I;マゼンタインク組成物〉 C. Iピグメントレッド122 25 3.1% 分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体) 1.1%(固形分) 〔顔料に対する樹脂比(重量比)=0.35〕 グリセリン 13% ジエチレングリコール 5 %

サーフィノール465 1 % ジエチレングリコールモノブチルエーテル 4 % 純水 残量 〈II;Lmインク組成物〉 5 C. I ピグメントレッド122 0.9% 分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体) 0.5%(固形分) 〔顔料に対する樹脂比 (重量比) = 0.55〕 グリセリン 20% エチレングリコール 5 % トリエタノールアミン 10 0.7% サーフィノール465 1 % ジエチレングリコールモノブチルエーテル 8 % 2-ピロリドン 2 % 純水 残量 15 〈III;シアンインク組成物〉 C. Iピグメントブルー15:3 2.4% 分散剤 (スチレン-アクリル酸共重合体) 0.6% (固形分) 〔顔料に対する樹脂比 (重量比) = 0.25〕 グリセリン 13% 20 エチレングリコール 5 % トリエタノールアミン 0.8% サーフィノール465 1 % トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5% 純水 残量 25 〈IV; L cインク組成物〉 C. I ピグメントプルー15:3 0.8% 分散剤 (スチレン-アクリル酸共重合体) 0.4% (固形分) 〔顔料に対する樹脂比 (重量比) = 0.50〕 グリセリン 18%

PCT/JP00/09354 WO 01/48100

35

エチレングリコール 9 % トリエタノールアミン 0.7% 0.8% サーフィノール465 トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5% 5 2-ピロリドン 3 % 純水 残量 〈V;プラックインク組成物〉 カーボンブラック 3.4% 分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体) 1.5%(固形分) グリセリン 15% 10 エチレングリコール 3 % トリエタノールアミン 0.7% サーフィノール465 1.5% トリエチレングリコールモノブチルエーテル 7% 15 2-ピロリドン 4 % 純水 残量 〈VI;イエローインク組成物〉 C. Iピグメントイエロー128 4.1% 分散剤 (スチレンーアクリル酸共重合体) 1.8%(固形分) 20 グリセリン 12% ジエチレングリコール 2 % トリエタノールアミン 0.7% サーフィノール465 1 % トリエチレングリコールモノブチルエーテル 8% 25 2-ピロリドン 2 % 純水 残量 〔印刷評価試験〕

実施例1のインクセットA及び実施例2のインクセットBそれぞれ を、インクジェットプリンタPM-770C(セイコーエプソン株式 会社製)に設置し、これを用いて、インクジェット専用記録媒体(セイコーエプソン株式会社製、専用光沢フィルム)に印刷した。吐出インク量は1/720dpi当 50.022μ gとし、解像度は720×720dpiとした。

5 その結果、得られた印刷物は、良好な画像であり、特に人肌や風景 写真のような比較的淡い色で構成されている部分がザラツキのない滑 らかな画像であった。

(実施例3)

20 上記において得られたポリマー微粒子を用いて、下記①~⑥のインク組成物からなるインクセットA'を調製した。

〈①;マゼンタ (M) インク組成物〉

C. Iピグメントレッド122

3.5%

分散剤 (スチレンーアクリル酸共重合体)

1.3%(固形分)

25 エマルジョンA

3.3% (ポリマー

微粒子で1%相当)

〔顔料に対するポリマー微粒子の重量比=0.29〕

グリセリン

15%

トリエタノールアミン

 $0.5^{1}\%$

エチレングリコール 4 % サーフィノール465 1 % (商品名、Air Products and Chemicals Inc. 製のアセチレングリ コール系界面活性剤、以下同じ) トリエチレングリコールモノブチルエーテル 4% 5 2-ピロリドン 4 % 純水 残量 〈②;ライトマゼンタ (Lm) インク組成物〉 0.7% 分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体) 0.4%(固形分) 10 エマルジョンA 3.3% 〔顔料に対するポリマー微粒子の重量比=1.43〕 グリセリン 18% エチレングリコール 5 % サーフィノール465 0.8% 15 トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5% 2-ピロリドン 4 % 純水 残量 (③;シアン(C)インク組成物) C. Iピグメントブルー15:3 20 2.5% **分散剤(スチレン-アクリル酸共重合体)** 0.9%(固形分) エマルジョンA 3.3% 〔顔料に対するポリマー微粒子の重量比=0.40〕 グリセリン 10% エチレングリコール 25 5 % トリエタノールアミン 0.8% サーフィノール465 1 % トリエチレングリコールモノプチルエーテル 5% 2-ピロリドン 4 %

	純水		残	量			
	〈④;ライトシアン(Lc)インク組成物〉						
	C. I ピグメントブルー15:3		0	•	6	%	
	分散剤(スチレン-アクリル酸共重合体)		0		4	%	(固形分)
5	エマルジョンA		3		3	%	
	〔顔料に対するポリマー微粒子の重量比=	1		6	7)	
	グリセリン	2	0	%			
	ジエチレングリコール		8	%			
	トリエタノールアミン	0	•	7	%		
10	サーフィノール465	1	•	2	%		
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル		6	%			
	2-ピロリドン		6	%			
	純水		残	量			
	〈⑤;ブラックインク(K)組成物〉						•
15	カーボンブラック		3	•	4	%	
	分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体)		1	.•	5	%	(固形分)
	グリセリン	1	5	%			
	エチレングリコール		3	%			
	トリエタノールアミン	0	•	7	%		
20	サーフィノール465	1	•	5	%		
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル		7	%			
	2-ピロリドン		4	%			
	純水		残	量			
	〈⑥;イエロー (Y) インク組成物〉						
25	C. Iピグメントイエロー128		4		1	%	
	分散剤 (スチレン-アクリル酸共重合体)		1	•	8	%	(固形分)
	. グリセリン		1	2	%		
	ジエチレングリコール			2	%		
	トリエタノールアミン	0	•	7	%		•

10

15

20

25

サーフィノール465

サーフィノール465 1 % トリエチレングリコールモノブチルエーテル 8% 2-ピロリドン 2 % 純水 残量 (比較例1) 実施例の上記インクセットA'におけるライトマゼンタインク組成 物およびライトシアンインク組成物を、以下に示す通りとした以外は、 上記インクセットA, と同一組成のインク組成物を調製し、これをイ ンクセットB'とした。 〈②;ライトマゼンタ(Lm)インク組成物〉 C. Iピグメントレッド122 0.7% 分散剤(スチレンーアクリル酸共重合体) 0.4%(固形分) エマルジョンA 0.33% 〔顔料に対するポリマー微粒子の重量比=0.14〕 グリセリン 18% エチレングリコール 5 % サーフィノール465 0.8% トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5 % 2-ピロリドン 4 % 純水 残量 〈④;ライトシアン(Lc)インク組成物〉 C. Iピグメントブルー15:3 0.6% 分散剤 (スチレン-アクリル酸共重合体) 0.4%(固形分) エマルジョンA 0.33% 〔顔料に対するポリマー微粒子の重量比=0.17〕 グリセリン 20% ジエチレングリコール 8 % トリエタノールアミン 0.7%

1.2%

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 6%2ーピロリドン 6%純水 残量

(比較例2)

5 実施例におけるインク組成物がポリマー微粒子を含有していない以外は前記インクセットA'と同一組成のインク組成物を調製し、これをインクセットCとした。

〔印刷評価試験〕

実施例のインクセットA'及び比較例のインクセットB'、Cそれぞれを れを、インクジェットプリンタPM-770C(セイコーエプソン株式会社製)に設置し、これを用いて、インクジェット専用記録媒体(セイコーエプソン株式会社製、専用光沢フィルム)に印刷した。dutyを変えてベタ印字を行い、各 duty における光沢度を測定した。光沢度の測定は光沢計PG-1(日本電色工業株式会社製)を用い、入射角 度75度について測定した。

ベタ印字における光沢度を測定し、光沢度の最大値と最小値との比 (最大値/最小値)を計算した結果を表1に示す。

表 1

	Lm	Lc	M	С
インクセットA'	1.14	1.08	1.06	1.04
インクセットB'	1.43	1.20	1.06	1.04
インクセットC	1.48	1.23	1.16	1.13

また、インクセットCにおいては、濃インクと淡インクのいずれにおいても、各値が1より大きくなっており、dutyの高低を変化させた 8の光沢度の差が大きいことが分かる。

すなわち、インクセットA'で得られた印刷物は一様な光沢をもち、

良好な画像であったが、インクセットB'およびインクセットCで得られた印刷物は光沢が一様ではなく、画質が劣っていた。

(実施例4)

10

25

上記実施例3と同様にしてエマルジョンAを調製した。エマルジョ 5 ンAのMFTは20℃であった。

次に、容器内に、顔料、分散剤及び水を入れて混合物を調製し、更

に該混合物の1.5倍量(重量)のガラスピーズ(直径1.7mm)を添加し、サンドミル(安川製作所製)を用いて2時間分散させた。その後、該ガラスピーズを取り除き、顔料分散液を調製した。また、別の容器に、前記顔料及び前記分散剤以外のインク成分(有機溶剤等)を入れ、混合してインク溶媒を調製した。その後、前記顔料分散液を撹拌しながら、前記インク溶媒を徐々に滴下し、常温で20分間撹拌した後、これを5μmのメンブランフィルターで濾過して、水系顔料

15 このようにして6色の水系顔料インクをそれぞれ調製して、該6色 それぞれの水系顔料インクを備えたインクセット D を得た。該6色の 水系顔料インクのうち、Lc色及びLm色のインクそれぞれに、エマルジョンAを配合した。各色のインクの組成は、それぞれ下記の通り である。

20 〈ブラックインクDの組成〉

インクを得た。

カーホンフラックMAY (二菱化字 (株)」	5.0%
スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
グリセリン	10.0%
イオン交換水	パランス
•	計 100%

〈シアンインクDの組成〉

C. I. ピグメントプルー15:3	2.	0 %
スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)	1.	0 %
ジエチレングリコール	10.	0 %

	イオン交換水		バランス
		計	100%
	〈マゼンタインクDの組成〉		
	C. I. ピグメントレッド122		3.0%
5	スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
	グリセリン		5.0%
	ジエチレングリコール		5.0%
	イオン交換水		パランス
		計	100%
10	〈イエローインクDの組成〉		,
	C. I. ピグメントイエロー74		3.5%
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
	グリセリン		8.0%
	イオン交換水		バランス
15		計	100%
	〈ライトシアンインクDの組成〉		
	C. I. ピグメントプルー15:3		0.5%
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
	エマルジョンA (ポリマー微粒子の濃度として)		0.1%
20	ジエチレングリコール	1	0.0%
	イオン交換水		バランス
		計	100%
	〈ライトマゼンタインクDの組成〉		
	C. I. ピグメントレッド122		0.6%
25	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
-	エマルジョンA (ポリマー微粒子の濃度として)		0.1%
	グリセリン		5.0%
•	ジエチレングリコール		5.0%
	イオン交換水		バランス

計 100%

(実施例5)

各色のインク組成それぞれに代えて、下記に示すインク組成とした 以外は実施例4と同様にして、6色それぞれの水系顔料インクを備え 5 たインクセットEを得た。

	〈ブラックインクEの組成〉		
	C. I. ピグメントプラック 1	1.0%	
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%	
	グリセリン	15.0%	
10	イオン交換水	バランス	
		計 100%	
	〈シアンインクEの組成〉		
	C. I. ピグメントブルー15:3	2.0%	
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%	
15	ジエチレングリコール	10.0%	
	イオン交換水	パランス	
		計 100%	
	、 〈マゼンタインクEの組成〉		
	C. I. ピグメントレッド122	3.0%	
20	スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤)	1.0%	
	グリセリン	5.0%	
	ジエチレングリコール	5.0%	
	イオン交換水	バランス	
		計 100%	
25	〈イエローインクEの組成〉		
	C. I. ピグメントイエロー74	3.5%	
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%	
	グリセリン	8.0%	
	イオン交換水・	バランス	ر

		計	100%
	〈ライトシアンインクEの組成〉		
	C. I. ピグメントブルー15:3		0.5%
	スチレン-アクリル酸共重合体 (分散剤)		1.0%
5	エマルジョンA(ポリマー微粒子の濃度として)		3.0%
	ジエチレングリコール	1	0.0%
	イオン交換水		バランス
		計	100%
	〈ライトマゼンタインクEの組成〉		
10	C. I. ピグメントレッド122		0.6%
	スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
	エマルジョンA(ポリマー微粒子の濃度として)		3.0%
	グリセリン		5.0%
	ジエチレングリコール		5.0%
15	イオン交換水		バランス
		計	100%

(比較例3)

まず、前記乳化物の代わりに [蒸留水100m1、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0g、スチレン50g、2-エチルヘキシルアクリレート35g及びメタクリル酸5g] から調製した乳化物を用いた以外は、前記のエマルジョンAの調製と同様にして、エマルジョンBを得た。エマルジョンBのMFTは60℃であった。

次に、L c色及びLm色のインクにおけるエマルジョンAに代えて、エマルジョンBを配合した以外は前記実施例5と同様にして、6色そ れぞれの水系顔料インクを備えたインクセットFを得た。各色のインクの組成は、それぞれ下記の通りである。

〈ブラックインクFの組成〉

C. I. ピグメントプラック 1	1.	0 %
スチレンーアクリル酸共重合体 (分散剤)	1.	0 %

グリセリン	15.0%
イオン交換水	バランス
	計 100%
〈シアンインクFの組成〉	
C. I. ピグメントブルー15:3	2.0%
スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
ジエチレングリコール	10.0%
イオン交換水	バランス
	計 100%
〈マゼンタインクFの組成〉	
C. I. ピグメントレッド122	3.0%
スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
グリセリン	5.0%
ジエチレングリコール	5.0%
イオン交換水	バランス
•	計 100%
〈イエローインクFの組成〉	
C. I. ピグメントイエロー74	3.5%
スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
グリセリン	8.0%
イオン交換水	パランス
	計 100%
〈ライトシアンインクFの組成〉	
C. I. ピグメントブルー15:3	0.5%
スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
エマルジョンB (ポリマー微粒子の濃度として)	3.0%
ジエチレングリコール	10.0%
イオン交換水	バランス
, · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	計 100%
	イオン交換水 (シアンインクFの組成) C. I. ピグメントブルー15:3 スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤) ジエチレングリコール イオン交換水 (マゼンタインクFの組成) C. I. ピグメントレッド122 スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤) グリセリン ジエチレングリコール イオン交換水 (イエローインクFの組成) C. I. ピグメントイエロー74 スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤) グリセリン イオン交換水 (ライトシアンインクFの組成) C. I. ピグメントブルー15:3 スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤) エマルジョンB(ポリマー微粒子の濃度として) ジエチレングリコール

	/= / 1 - 12 \ h /		
	〈ライトマゼンタインクFの組成〉		0 00/
	C. I. ピグメントレッド122		0.6%
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
	エマルジョンB (ポリマー微粒子の濃度として)		3.0%
5	グリセリン		5.0%
	ジエチレングリコール		5.0%
	イオン交換水		バランス
		計	100%
	(比較例 4)		
10	各色のインク組成それぞれに代えて、下記に示す	トイン	/ ク組成とした
	以外は実施例5と同様にして、6色それぞれの水系	孫顔米	インクを備え
	たインクセットGを得た。各色のインクの組成は、	それ	いぞれ下記の通
	りである。		
	〈ブラックインクGの組成〉		
15	カーボンブラックMA7〔三菱化学(株)〕		5.0%
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
	グリセリン		10.0%
	イオン交換水		バランス
	·	計	100%
20	〈シアンインクGの組成〉		
	顔料KETBLUEEX-1		2.0%
	〔大日本インキ化学工業(株)製〕		•
	スチレン-アクリル酸共重合体(分散剤)		1.0%
	グリセリン		10.0%
25	イオン交換水		バランス
	•	計	100%
	〈マゼンタインク Gの組成〉		
	顔料KET Red 309		3.0%

〔大日本インキ化学工業(株)製〕

	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
	ジエチレングリコール	5.0%
	イオン交換水	パランス
		計 100%
5	〈イエローインクGの組成〉	
	顔料KET Yellow 403	3.0%
	〔大日本インキ化学工業(株)製〕	
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
	エチレングリコール	8.0%
10	イオン交換水	バランス
		計 100%
	〈ライトシアンインクGの組成〉	
	颜料KETBLUEEX-1	0.6%
	〔大日本インキ化学工業(株)製〕	
15	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
	グリセリン	10.0%
	イオン交換水	バランス
		計 100%
	〈ライトマゼンタインクGの組成〉	
20	顔料KET Red 309	0.8%
	〔大日本インキ化学工業(株)製〕	
	スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1.0%
	ジエチレングリコール	15.0%
	イオン交換水	パランス
25		計 100%

〔耐光性の評価〕

実施例 4 及び 5 (インクセット D 及び E) 並びに比較例 3 及び 4 (インクセット F 及び G) の各インクセットを用いて、記録媒体に画像を形成された印刷物について、下記の〔耐光性の評価基準〕により評価

15

した。それらの結果を表2に示す。

〔耐光性の評価基準〕

各インクセットD~Gをそれぞれ搭載したインクジェットプリンタ (商品名「PM-770C」、セイコーエプソン(株)製)を用いて、

5 温度25℃の環境下で、インクジェット記録用専用紙(商品名「フォトプリント紙2」、セイコーエプソン(株)製)に、それぞれ画像を形成して、印刷物を得た。

前記印刷物を、それぞれ温度25℃の環境下、ガラス窓越しに1ヵ月間放置し、直射日光暴露処理を行った。その後、形成した前記画像のうち、インクの打ち込み量が30%dutyとなる部分について、直射日光暴露処理前後の色相を、それぞれCE-7000分光光度計(Macbeth製)で測定し、CIEで規定されている色差表示法のL*a*b*表色系の座標を求めた。そして、直射日光暴露処理前後の前記画像の色差(△E)を次式により求め、下記評価基準により評価した。

 $\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$ 〔評価基準〕

A: △E が 2 未満。

B: △Eが2以上3未満。

C: △Eが3以上4未満。

20 D: ΔEが4以上5未満。

E: △Eが5以上である。

表 2

		エマルジョン		#S+ 7K W+	
		含有量(%)	MFT(℃)	耐光性	
実施	4	0.1	2 0	В	
例	5	3	2 0	A	
比較	3	3 ,	6 0	С	
例				•	

4	-	·	E

表2に示す結果から明らかなように、実施例4及び5のインクセットを用いた印刷物は、何れも耐光性に優れるものであることが分かる。 これに対し、比較例3及び4のインクセットを用いた印刷物は、何れ も耐光性に劣ることが分かる。

比較例3のインクセットは、その淡インク(Lc色及びLm色のインク)中に配合された前記エマルジョンBomFTが室温(25 $\mathbb C$)より高いため(60 $\mathbb C$)、該淡インクにより専用紙上に記録された記録部分に、該記録部分を被覆する保護膜が十分に形成されず、その結果、該記録部分の変退色等を十分に防止出来なかった。

また、比較例4のインクセットは、その2色の淡インク何れにもエマルジョンが配合されていないため、印刷物の耐光性に著しく劣る結果となった。

前述したように、淡インクであるLc色及びLm色のインクは、濃 インクに比して光退色し易い。そこで、これら淡インクに、造膜性を 15 有するエマルジョンを含有させることにより、該淡インクにより形成 された文字及び/又は画像を保護して、これらの耐光性を向上させる ことが可能となった。これにより、濃淡両インクそれぞれにより形成 された文字及び/又は画像は、それぞれ耐光性のレベルがほぼ同じと 20 なり、これらの変退色のパランスを保つことが可能となった。特に、 MFTが25℃以下の造膜性を有するエマルジョンを用いることで、 淡インクにより形成された文字及び/又は画像を保護する膜が十分に 形成されるので、これらの耐光性が著しく増す。このような濃淡イン クを備えた本発明のインクセット (実施例4及び5)を用いて印刷を 行った結果として、文字及び/又は画像の光退色のバランスがよく、 25 色相の変化(AE)が小さくなった。

産業上の利用可能性

本発明のインクセットは、インクの浸透性及び定着性が良好で、ザラッキのない高品質な画像を得ることのできるものである。すなわち、dutyの高低を変化させた場合においても、インクの浸透性が一様で、

5 ザラツキが生じない高品質な画像を得ることができる。

また、本発明のインクセットによれば、記録媒体、特に専用紙に対して、Lc色及び/又はLm色の水系顔料インクを用いて形成された文字及び/又は画像の耐光性を向上させて、耐光性に優れた印刷物を提供することができる。

10 また、本発明の記録方法によれば、dutyの高低を変化させた場合に おいても、インクの浸透性が一様で、ザラツキが生じない高品質な画 像を得ることができる。

また、本発明の記録物は、ザラツキがなく、高品質な画像が形成されたものである。

15 また、本発明のインクセットによれば、前記Lc色及び/又は前記 Lm色の水系顔料インクにより専用紙に形成された文字及び/又は画 像を被覆する保護膜を、特別な加熱手段を用いることなく形成するこ とができるので、耐光性に優れた印刷物を簡便に提供することができ る。

請求の範囲

- 1. 相互に同一色であるが色の濃度の異なる濃インク組成物及び淡インク組成物を含有するインクセットであって、
- 5 前記濃インク組成物及び前記淡インク組成物が何れも、着色剤としての顔料及び分散剤としての樹脂を少なくとも含み、

前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と顔料の重量割合 P_1 との比(B_1/P_1)が、前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 と顔料の重量割合 P_2 との比(B_2/P_2)よりも低く、かつ、

- 10 前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合B₁と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合B₂とは異なることを特徴とするインクセット。
 - 2. 前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 との関係が $B_1>B_2$ であることを特徴とする請求の範囲1記載のインクセット。
 - 3. 前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 と前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 との関係が B_1 < C_2 であることを特徴とする請求の範囲1記載のインクセット。

20

25

15

- 4. 前記淡インク組成物中の樹脂の重量割合 B_2 および顔料の重量割合 P_2 の比(B_2/P_2)と、前記濃インク組成物中の樹脂の重量割合 B_1 および顔料の重量割合 P_1 の比(B_1/P_1)との差が、0.01~0.5である請求の範囲 $1\sim3$ のいずれか一項に記載のインクセット。
- 5. 相互に同一色であるが色の濃度の異なる濃インク組成物及び淡インク組成物を含有するインクセットであって、

前記濃インク組成物及び前記淡インク組成物が何れも、着色剤とし

ての顔料及びポリマー微粒子を少なくとも含み、

前記濃インク組成物中のボリマー微粒子の重量割合 E_1 と顔料の重量割合 P_1 との比(E_1/P_1)が、前記淡インク組成物中のボリマー微粒子の重量割合 E_2 と顔料の重量割合 P_2 との比(E_2/P_2)よりも低く、かつ、

前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と前記淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 とは異なることをことを特徴とするインクセット。

- 10 6. 前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と前記 淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 との関係が E_1 > E_2 であることを特徴とする請求の範囲 5 記載のインクセット。
- 7. 前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と前記 15 淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 との関係が E_1 $< E_2$ であることを特徴とする請求の範囲 5 記載のインクセット。
- 8. 前記濃インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_1 と顔料の重量割合 P_1 との比(E_1/P_1)が $0.05\sim1.0$ であり、前記20 淡インク組成物中のポリマー微粒子の重量割合 E_2 と顔料の重量割合 P_2 との比(E_2/P_2)が $0.2\sim4.0$ である請求の範囲 $5\sim7$ のいずれか一項に記載のインクセット。
- 9. 前記濃インク組成物がシアンインク組成物及び/又はマゼンタ 25 インク組成物であり、前記淡インク組成物がライトシアン組成物及び /又はライトマゼンタインク組成物である請求の範囲1~8のいずれ か一項に記載のインクセット。
 - 10. 前記シアンインク組成物及び前記ライトシアンインク組成物

WO 01/48100 PCT/JP00/09354

の着色剤が何れもシアン顔料であり、前記マゼンタインク組成物及び ライトマゼンタインク組成物の着色剤が何れもマゼンタ顔料である請 求の範囲 9 記載のインクセット。

- 5 11. 前記シアン顔料がC.I.ピグメントブルー15:3、15: 4及び60からなる群より選択された一種以上であり、前記マゼンタ顔料がC.I.ピグメントレッド122、202、209及びC.I.ピグメントバイオレッド19からなる群より選択された一種以上である請求の範囲10記載のインクセット。
- 12. 更に、イエローインク組成物及び/又はブラックインク組成物を含有する請求の範囲9~11のいずれか一項に記載のインクセッ
- 15 13. 前記イエローインク組成物の着色剤がC. I. ピグメントイエロー74、93、109、110、128、138、150、151、154、155、180及び185からなる群より選択された一種以上のイエロー顔料であり、前記ブラックインク組成物の着色剤がカーボンブラックである請求の範囲12記載のインクセット。

20

10

ト。

- 14. 少なくとも、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、ライトシアン及びライトマゼンタの6色それぞれの水系顔料インクを備えたインクセットであって、
- 6色の前記水系顔料インクは、それぞれ着色剤としての顔料及び溶 25 剤を含有しており、

. 少なくとも、前記ライトシアン色及び前記ライトマゼンタ色それぞれの水系顔料インクは、ポリマー微粒子を分散質とするエマルジョンを含有しており、

前記エマルジョンは、その最低造膜温度が25℃以下であるインクク

セット。

WO 01/48100

- 15. 前記ライトシアン色及び前記ライトマゼンタ色それぞれの水 系顔料インクが、前記ポリマー微粒子を0.1~40重量%含有して いる請求の範囲14記載のインクセット。
 - 16. 前記水系顔料インクそれぞれに含有される前記顔料及び前記ポリマー微粒子の合計量が、0.5~45重量%である請求の範囲14または15記載のインクセット。

10

- 17. 前記ポリマー微粒子の平均粒子径が5~200nmである請求の範囲14~16のいずれか一項に記載のインクセット。
- 18. 前記ポリマー微粒子のガラス転移温度が-15~10℃であ15 る請求の範囲14~17のいずれか一項に記載のインクセット。
 - 19. 6色の前記水系顔料インクが、それぞれ分散剤を含有しており、該分散剤の含有量が0.1~5重量%である請求の範囲14~18のいずれか一項に記載のインクセット。

20

- 20. 6色の前記水系顔料インクの20℃における粘度が、それぞれ1~10mPa・sである請求の範囲14記載のインクセット。
- 21. 6色の前記水系顔料インクの表面張力が、それぞれ15~5
 25 0mN/mである請求の範囲14~20のいずれか一項に記載のインクセット。
 - 22. インクジェット記録用専用紙への文字及び/又は画像の形成に用いられる請求の範囲14~21のいずれか一項に記載のインクセ

ット。

- 23. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、
- 5 前記インク組成物として、請求の範囲 1 ~ 2 2 のいずれか記載のインクセットのインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。
- 24. 請求の範囲1~22のいずれか記載のインクセットを用いて、 10 インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を 行うインクジェット記録方法によって、記録されたことを特徴とする 記録物。
- 25. 請求の範囲1~22のいずれか記載のインクセットを一体的に 15 収容したインクカートリッジ。

WO 01/48100 PCT/JP00/09354

1/2

図1

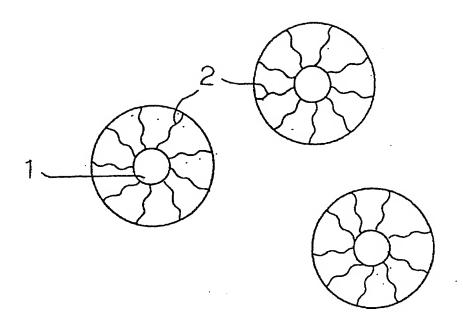
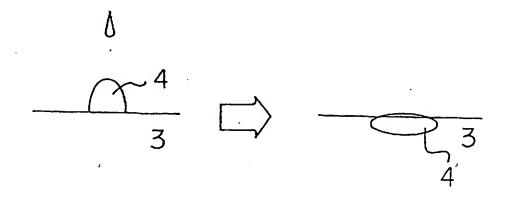


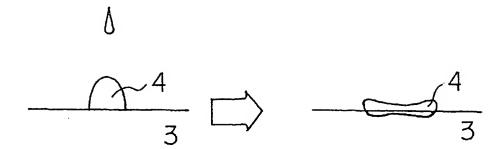
図2



WO 01/48100 PCT/JP00/09354

2/2

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09354

A. CLASS Int.	SFICATION OF SUBJECT MATTER Cl ⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2	/01		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both na	tional classification and IPC		
	SEARCHED			
Minimum de Int.	ocumentation searched (classification system followed C1 ⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00,	B41J2/00-2/21		
	ion searched other than minimum documentation to the			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X Y	EP, 879857, A2 (Canon Inc.), 25 November, 1998 (25.11.98), Claims; example 2 & JP, 2000-7964, A		1-8,23-25 9-22	
X Y	JP, 10-315445, A (Konica Corpor 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; example; Par. Nos. [0055]		1-8,23-25 9-22	
Y	JP, 2-127482, A (Canon Inc.), 16 May, 1990 (16.05.90), Claims; example (Family: none		1-25	
Y	JP, 11-228888, A (Canon Inc.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims; example (Family: none	· }	1-25	
PX	EP, 1045013, A1 (Seiko Epson Co 18 October, 2000 (18.10.00), Claims; example & JP, 2000-355667, A	orporation),	1-25	
⊠ Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international particular relevance considered to involve an invice combination being obvious to document member of the san		"T" later document published after the interpriority date and not in conflict with the understand the principle or theory understand the principle or theory understand the principle or theory understand to particular relevance; the considered novel or cannot be considered step when the document is taken alone document of particular relevance; the considered to involve an inventive step combined with one or more other such combination being obvious to a person	ith the application but cited to underlying the invention the claimed invention cannot be sidered to involve an inventive alone the claimed invention cannot be atep when the document is such documents, such accuments, such accuments in the art tent family search report	
		Authorized officer		
Japa	nese Patent Office			
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09354

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant. JP, 2000-198958, A (Seiko Epson Corporation		Relevant to claim No.	
PA	18 July, 2000 (18.07.00), Claims; example (Family: none)) ,	1-25	
	•		*	
		•		
	,			
	· ·		,	
	·			
٠	,			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09354

		Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This	s inte	rnational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.		Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.		Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.		Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box	, II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
		mational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
٠	dan and int JP, is the are tec	A matter common to claims 1-4, 5-13, and 14-22 is "an ink set comprising a ck ink and a light ink which have the same color but differ in concentration which each contains a pigment as the colorant." However, as a result of the cernational search, this common matter was found to be disclosed in document 10-315445, A (Konica Corporation), 2 December, 1998 (02.12.98). This matter hence not novel and is not considered to be a special technical feature in esense of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Furthermore, the claims enot considered to have any other common matter which is regarded as the special chnical feature. There is no special technical feature common to all the claims. Therefore, e claims 1-4, 5-13, and 14-22 are not considered to be a group of inventions linked as to form a single general inventive concept. (The number of inventions this international application is 3.)
l. 2.		As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment
		of any additional fee.
3.		As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.		No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Re	mari	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/00-2/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連する	ると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP, 879857, A2 (キャノン株式会社), 25. 11月. 1998 (25. 11. 98), 特許請求の範囲, 実施例2&J P, 2000-7964, A	1-8, 23-25 9-22
X Y	JP, 10-315445, A (コニカ株式会社), 2.12月. 1998 (02.12.98), 特許請求の範囲, 実施例, 段落番号(0055)-(0057) (ファミリーなし)	1-8, 23-25 9-22

図、C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に曾及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

C (続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2-127482, A (キャノン株式会社), 16.5月. 1990 (16.05.90), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-25
Y	JP, 11-228888, A (キャノン株式会社), 24. 8 月. 1999 (24. 08. 99), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-25
PX	EP, 1045013, A1 (セイコーエプソン株式会社), 1 8. 10月. 2000 (18. 10. 00), 特許請求の範囲, 実 施例&JP, 2000-355667, A	1-25
PA	JP, 2000-198958, A (セイコーエプソン株式会社), 18.7月.2000 (18.07.00), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-25
		·
[
	* ·	
		·
	<u> </u>	<u> </u>

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)
法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。
1. □ 請求の範囲 は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
2. 間 請求の範囲 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 従って記載されていない。
第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き)
次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
請求の範囲1~4,5~13,14~22に共通の事項は、「相互に同一色であるが色の 濃度の異なる濃インク、淡インクを含有し、いずれも着色剤が顔料であるインクセット」で あるが、調査の結果、この共通事項は、文献JP,10~315445,A (コール株式会社),2.12月.1998 (02.12.98)に開示されているから新規なものではなく、PCT規則13.2における特別な技術 的特徴と認めることができない。また、上記特別な技術的特徴となりうる他の共通事項が存 在するとも認められない。 したがって、請求の範囲全てに共通する特別な技術的特徴は認められないから、請求の範 囲1~4,5~13,14~22が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している
一群の発明であると認めることができない。(この国際出願の発明の数は3である。)
1. <u>山原人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な</u> 請求 の範囲について作成した。
2. 図 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. U 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
追加調査手数料の異路の申立てに関する注意
□ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。